

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
8 mars 2001 (08.03.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/16187 A1**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C08F 8/12, 293/00
- (74) Mandataire: FEVRIER, Murielle; Rhodia Services, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/02411
- (81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Date de dépôt international: 31 août 2000 (31.08.2000)
- (25) Langue de dépôt: français
- (26) Langue de publication: français
- (84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) Données relatives à la priorité:  
09/387,487 1 septembre 1999 (01.09.1999) US
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): DESTARAC, Mathias [FR/FR]; 35, boulevard du Port-Royal, F-75013 Paris (FR). REEB, Roland [FR/FR]; 2, allée des Pléiades, F-77410 Gressy (FR). JOANICOT, Mathieu [FR/US]; 505 Bergen Street, Lawrenceville, NJ 08648 (US).
- Publiée:  
— Avec rapport de recherche internationale.  
— Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: AQUEOUS GELLED COMPOSITION COMPRISING A BLOCK COPOLYMER INCLUDING AT LEAST A WATER SOLUBLE BLOCK AND A HYDROPHOBIC BLOCK

(54) Titre: COMPOSITION AQUEUSE GELIFIÉE COMPORTANT UN COPOLYMÈRE À BLOCS COMPRENANT AU MOINS UN BLOC HYDROSOLUBLE ET UN BLOC HYDROPHOBE

(57) Abstract: The invention concerns an aqueous gel-forming composition comprising block copolymers including at least a water soluble block and at least a block hydrophobic for the major part, and forming a viscoelastic gel.

(57) Abrégé: L'invention concerne une composition aqueuse gélifiante comportant des copolymères à blocs comprenant au moins un bloc hydrosoluble et au moins un bloc de nature majoritairement hydrophobe, et formant un gel viscoélastique.

WO 01/16187 A1

**COMPOSITION AQUEUSE GELIFIEE COMPORTANT UN COPOLYMERE A BLOCS  
COMPRENANT AU MOINS UN BLOC HYDROSOLUBLE ET UN BLOC  
HYDROPHOBE**

5        La présente invention concerne une composition aqueuse gélifiée comportant un copolymère a blocs comprenant au moins un bloc hydrosoluble et un bloc hydrophobe.

10       Les molécules amphiphiles sont des molécules présentant des zones de solubilité dans l'eau différentes, qui leur confèrent des propriétés particulières. Un exemple de molécule amphiphile connu est celui des agents tensio-actifs qui peuvent présenter une zone hydrophile et une zone hydrophobe.

15       Du fait de leur caractère amphiphile, ces molécules s'assemblent et s'organisent en solution dans l'eau pour former des micelles. Ces micelles peuvent être de différentes morphologies telles que des micelles sphériques ou des micelles anisotropes (par exemple des lamelles ou des vermicelles). Les micelles sphériques sont les plus courantes car les plus accessibles.

      Ces micelles sont à l'équilibre, ce qui signifie qu'une dilution ou l'ajout d'un solvant ou d'un cotensio-actif au milieu contenant ces micelles conduisent à une variation de la taille des micelles ou de leur morphologie.

20       Un but de la présente invention est de proposer des polymères à blocs amphiphiles de structure hydrophobe/hydrophile pouvant former un gel lorsqu'ils sont dans l'eau.

      Un autre but est de pouvoir obtenir des gels aqueux, faciles à préparer et dont le module élastique peut être régler.

25       Pour atteindre les buts ci-dessus, l'invention vise un copolymère à blocs comprenant au moins un bloc de nature hydrosoluble et au moins bloc de nature majoritairement hydrophobe, qui se présente sous forme de micelles lorsqu'il est dans l'eau.

      Ce copolymère à blocs forme un gel viscoélastique lorsqu'il est en solution dans l'eau.

30       Ce copolymère à blocs comprenant au moins un bloc de nature majoritairement hydrophobe et au moins un bloc soluble, le bloc majoritairement hydrophobe présentant des motifs hydrophiles de préférence dans une quantité inférieure à 49 % en poids. Cette quantité peut être égale à 0 mais est de préférence d'au moins 1 % en poids et inférieure a 25% en poids, encore plus préférentiellement comprise entre 2 et 15 %, par rapport aux motifs hydrophobes.

35       Ce copolymère à blocs comprend au moins un bloc de nature majoritairement hydrophobe et au moins un bloc hydrosoluble, le bloc hydrosoluble présentant des motifs hydrophobes dans une quantité qui peut être faible, de l'ordre de 1%. Le

maximum de motifs hydrophobes dépend de la nature des motifs et est dans la plupart des cas inférieure à 70 % en poids et d'au moins 1 % en poids, et de façon encore plus préférée inférieure à 50% en poids et d'au moins 10 %, par rapport aux motifs hydrophiles.

5 L'invention concerne aussi un procédé de préparation de ces copolymères à blocs par polymérisation dite vivante ou contrôlée.

L'invention concerne également un procédé de contrôle de la balance hydrophile/hydrophobe de copolymères à blocs amphiphiles présentant au moins un bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophiles et au moins un bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophobes, dans lequel on introduit :

10 - des motifs hydrophiles dans le bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophobes, et/ou

- des motifs hydrophobes dans le bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophiles.

15 Enfin, l'invention concerne l'utilisation de ces copolymères à blocs en tant qu'agents gélifiants, ou en tant qu'agents épaississants.

L'invention concerne donc tout d'abord un copolymère à blocs comprenant au moins un bloc de nature hydrosoluble et au moins un bloc de nature majoritairement hydrophobe. Selon un premier mode de réalisation, le copolymère comporte un seul bloc hydrophobe et un seul bloc hydrosoluble. Selon un autre mode de réalisation le copolymère comporte un bloc hydrosoluble ayant à chaque extrémité un groupe hydrophobe.

25 Dans la description qui suit, on entend par bloc de nature hydrosoluble, un bloc polymère contenant suffisamment de motifs hydrophiles pour que le bloc hydrosoluble soit bien soluble dans l'eau. Par solubilité dans l'eau du bloc hydrosoluble, on entend selon l'invention un copolymère a bloc comportant un tel bloc hydrosoluble et qui, en mélange avec de l'eau, forme un système monophasé translucide. Dans la plupart des cas, pour avoir un tel système monophasé translucide, le bloc hydrosoluble comprend généralement au moins 30 %, de préférence au moins 50 % en poids de motifs hydrophiles par rapport à la totalité des motifs. Par motif, on entend la partie du bloc correspondant à une unité monomère.

30 De même, par bloc de nature majoritairement hydrophobe, on entend un bloc polymère de préférence au moins 51 % en poids de motifs hydrophobes par rapport à la totalité des motifs. Le bloc de nature majoritairement hydrophobe n'est pas soluble dans l'eau. Ce copolymère à blocs, comprenant au moins un bloc de nature hydrosoluble et au moins un bloc de nature majoritairement hydrophobe, forme un gel viscoélastique lorsqu'il est en solution dans l'eau.

Par gel viscoélastique, on entend un milieu liquide pour lequel le module visqueux  $G''$  et le module élastique  $G'$  sont tels que  $G' > G''$ . Ce comportement de gel se traduit par un seuil d'écoulement, et même, dans certains cas, par un effet rhéoépaississant (augmentation de la viscosité avec l'écoulement). Cet effet de gel est obtenu lorsque la concentration en polymère dépasse un certain seuil dit concentration critique de gélification.

Les copolymères à blocs selon la présente invention présentent l'avantage de rendre les milieux aqueux viscoélastiques alors qu'ils ne sont utilisés qu'en faible quantité par rapport au milieu aqueux. On utilise de préférence le copolymère à une concentration supérieure à 0,1 % en poids, de façon encore plus préférée, de 1 à 10 % en poids.

Les propriétés des copolymères selon la présente invention peuvent être obtenues par le choix de la nature des blocs solubles et de la nature des blocs majoritairement hydrophobes, au moins le bloc hydrophile devant comprendre des groupes hydrophobes selon une quantité appropriée.

Selon mode de réalisation de l'invention, le rapport en poids du bloc de nature hydrosoluble sur le bloc totalement hydrophobe est compris entre 95/5 et 20/80, encore plus préférentiellement compris entre 90/10 et 40/60.

Selon une première variante de préparation, les blocs de nature hydrosoluble et les blocs de nature majoritairement hydrophobe des copolymères précédents peuvent être issus de la copolymérisation de monomères hydrophiles et hydrophobes. Les quantités de motifs hydrophiles et hydrophobes dans chacun desdits blocs sont alors contrôlées par les teneurs respectives en monomères hydrophiles et en monomères hydrophobes lors de la polymérisation des blocs.

Ainsi, les blocs de nature majoritairement hydrophobe peuvent être issus de la copolymérisation de monomères hydrophobes et de monomères hydrophiles, les monomères hydrophiles étant présents dans une quantité inférieure à 49 % en poids, de préférence d'au moins 1 % en poids, encore plus préférentiellement comprise entre 2 et 15 %, par rapport aux monomères hydrophobes.

Et les blocs de nature hydrosoluble peuvent être issus de la copolymérisation de monomères hydrophiles et de monomères hydrophobes, les monomères hydrophobes étant présents dans une quantité inférieure à 70 % en poids, de préférence d'au moins 1 % en poids, encore plus préférentiellement comprise entre 50 et 10 %, par rapport aux monomères hydrophiles.

Selon une deuxième variante de préparation, les blocs de nature hydrosoluble peuvent être issus :

- de la polymérisation de monomères pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse et éventuellement de monomères hydrophobes non hydrolysables et/ou de monomères hydrophiles,
- puis, de l'hydrolyse du polymère obtenu.

5        Au cours de l'hydrolyse, les motifs correspondant aux monomères hydrolysables sont hydrolysés en motifs hydrophiles.

Les quantités de motifs hydrophiles et hydrophobes dans chacun desdits blocs sont alors contrôlées par la quantité de chaque type de monomères et par le taux d'hydrolyse.

10       Selon cette deuxième variante, diverses mises en œuvre peuvent être envisagées.

Selon une première mise en œuvre, les blocs peuvent être obtenus par :

- homopolymérisation de monomères hydrophobes pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse, et
- 15       - hydrolyse partielle de l'homopolymère obtenu à un taux tel que l'on obtienne :
  - . soit, dans le cas des blocs de nature majoritairement hydrophobe, une quantité de motifs hydrophiles inférieure à 49 % en poids, de préférence d'au moins 1 % en poids, encore plus préférentiellement comprise entre 2 et 15 %, par rapport aux motifs hydrophobes,
  - 20       . soit, dans le cas des blocs de nature hydrosoluble, une quantité de motifs hydrophobes inférieure à 30 % en poids, de préférence d'au moins 1 % en poids, encore plus préférentiellement comprise entre 10 et 50 %, par rapport aux motifs hydrophiles.

25       Selon une deuxième mise en œuvre, les blocs peuvent être obtenus par :

- copolymérisation de monomères hydrophobes pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse et de monomères hydrophobes ne pouvant pas être rendus hydrophiles par hydrolyse, puis
- hydrolyse totale ou partielle du polymère obtenu.

30       Selon cette deuxième mise en œuvre, la quantité de motifs hydrophiles et hydrophobes peut dépendre de deux critères : les teneurs des différents types de monomères et le taux d'hydrolyse.

Si l'hydrolyse est totale, il suffit de jouer sur la teneur en monomères, ainsi :

- les blocs de nature majoritairement hydrophobe peuvent être issus :
  - . de la polymérisation d'un mélange de monomères hydrophobes pouvant être
  - 35       rendus hydrophiles par hydrolyse et de monomères hydrophobes ne pouvant pas être rendus hydrophiles par hydrolyse, les monomères hydrophobes pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse étant présents dans une quantité inférieure à 49 % en poids, de préférence d'au moins 1 % en poids, encore plus préférentiellement comprise entre

2 et 15 %, par rapport aux monomères hydrophobes ne pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse,

. puis, de l'hydrolyse totale du polymère obtenu.

- les blocs de nature hydrosoluble peuvent être issus :

- 5 . de la polymérisation d'un mélange de monomères hydrophobes pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse et de monomères hydrophobes ne pouvant pas être rendus hydrophiles par hydrolyse, les monomères hydrophobes ne pouvant pas être rendus hydrophiles par hydrolyse étant présents dans une quantité inférieure à 50 % en poids, de préférence d'au moins 1 % en poids, encore plus préférentiellement comprise
- 10 entre 49 et 10 %, par rapport aux monomères hydrophobes pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse,

. puis de l'hydrolyse totale du polymère obtenu.

Si l'hydrolyse est partielle, on peut jouer à la fois sur la teneur en monomères et le taux d'hydrolyse.

- 15 Selon une troisième mise en oeuvre, les blocs peuvent être obtenus par :

- copolymérisation de monomères hydrophobes pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse et de monomères hydrophiles, puis

- hydrolyse partielle du polymère obtenu à un taux tel que l'on obtienne :

- 20 . soit, dans le cas des blocs de nature majoritairement hydrophobe, une quantité de motifs hydrophiles inférieure à 49 % en poids, de préférence d'au moins 1 % en poids, encore plus préférentiellement comprise entre 2 et 15 %, par rapport aux motifs hydrophobes,

- 25 . soit, dans le cas des blocs de nature hydrosoluble, une quantité de motifs hydrophobes inférieure à 70 % en poids, de préférence d'au moins 1 % en poids, encore plus préférentiellement comprise entre 50 et 10 %, par rapport aux motifs hydrophiles.

En général, les monomères hydrophobes peuvent être choisis parmi :

- les monomères vinylaromatiques tel que le styrène,
- les diéniques tels que le butadiène,
- 30 - les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle, t-butyle, isobornyle, phényle, benzyle.

De préférence, il s'agit du styrène.

Les monomères hydrophiles peuvent être choisis parmi :

- 35 - les acides carboxyliques à insaturation éthylénique tels que les acides acrylique et méthacrylique,

- les monomères hydrophiles neutres tels que l'acrylamide et ses dérivés (n-méthylacrylamide, n-isopropylacrylamide), le méthacrylamide, le méthacrylate et l'acrylate de polyéthylène glycol,

5 - les monomères hydrophiles anioniques : le 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonate de sodium (AMPS), le styrène sulfonate de sodium, le vinylsulfonate de sodium.

Les monomères pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse peuvent être choisis parmi :

10 - les esters acryliques et méthacryliques hydrolysables en acide tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'hydroxyéthyle méthacrylate, l'hydroxyéthyle acrylate, le tertiobutyle acrylate,

- l'acétate de vinyle hydrolysable en unités alcool vinylique,

- le méthacrylate et l'acrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé (madamquat et adamquat),

15 - l'acrylamide et le (méth)acrylamide.

De préférence, les copolymères à blocs selon l'invention sont des copolymères diblocs. Toutefois, il peut également s'agir de copolymères triblocs, voire multiblocs. Si le copolymère comprend trois blocs, il est préférable d'avoir un bloc de nature hydrosoluble encadré par deux blocs de nature majoritairement hydrophobes.

20 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le copolymère est un copolymère dibloc comprenant un bloc de nature hydrosoluble et un bloc de nature majoritairement hydrophobe, dans lequel :

- le bloc de nature hydrosoluble comprend des motifs acide acrylique (AA) et des motifs acrylate d'éthyle (AET),

25 - et le bloc de nature majoritairement hydrophobe comprend des motifs de styrène (St) et d'acide méthacrylique (AMA) et/ou d'hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA).

De préférence, selon ce mode, le bloc de nature hydrosoluble est issu :

- de la polymérisation d'acide méthacrylique (AMA) et d'acrylate d'éthyle (AETH) dans un rapport en poids AET/AMA compris entre 90/10 et 99/1,

30 - puis de l'hydrolyse du polymère obtenu à un taux d'au moins 50 % et d'au plus 95 % en mole.

De préférence, le bloc de nature majoritairement hydrophobe est, lui, issu de la polymérisation d'un mélange de monomères comprenant au moins 80 % en poids de styrène.

35 Généralement, les polymères à blocs selon l'invention présentent une masse moléculaire d'au plus 100 000 g/mol, de préférence d'au moins 1000 g/mol.



D'une manière générale, les copolymères à blocs précédents peuvent être obtenus par tout procédé de polymérisation dite vivante ou contrôlée tel que, par exemple :

- la polymérisation radicalaire contrôlée par les xanthates selon l'enseignement de la demande WO 98/58974,
- la polymérisation radicalaire contrôlée par les dithioesters selon l'enseignement de la demande WO 97/01478
- la polymérisation à l'aide de précurseurs nitroxydes selon l'enseignement de la demande WO 99/03894,
- la polymérisation radicalaire contrôlée par les dithiocarbamates selon l'enseignement de la demande WO 99/31144,
- la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) selon l'enseignement de la demande WO 96/30421,
- la polymérisation radicalaire contrôlée par les iniferters selon l'enseignement de Otu et al., Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 127 (1982),
- la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif d'iode selon l'enseignement de Tatamoto et al., Jap. 50, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo Co Ltd Japan et Matyjaszewski et al., Macromolecules, 28, 2093 (1995)),
- la polymérisation par transfert de groupe selon l'enseignement de Webster O.W. "Group Transfer Polymerization", p. 580-588 de l'"Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol.7 et H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger and G. Menges, Eds., Wiley Interscience, New York, 1987,
- la polymérisation radicalaire contrôlée par les dérivés du tetraphénylthane (D. Braun et al. Macromol.Symp. 111,63 (1996)),
- la polymérisation radicalaire contrôlée par les complexes organocobalt (Wayland et al. J.Am.Chem.Soc. 116,7973 (1994)) .

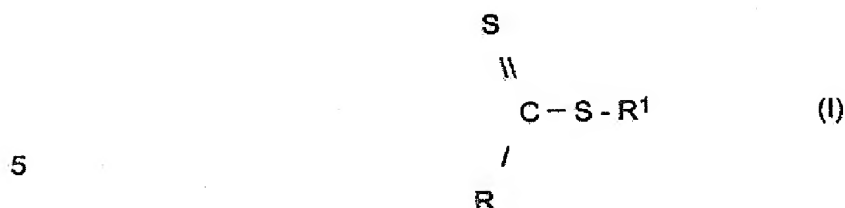
La polymérisation préférée est la polymérisation radicalaire vivante à l'aide de xanthates.

L'invention concerne donc en outre un procédé de préparation de ces polymères à blocs. Ce procédé consiste à :

1° mettre en contact :

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,
- au moins une source de radicaux libres, et
- au moins un composé de formule (I) :





dans laquelle :

. R représente un groupe  $\text{R}^2\text{O}-$ ,  $\text{R}^2\text{R}^2\text{N}-$  ou  $\text{R}^3-$  avec :

$\text{R}^2$  et  $\text{R}^2$ , identiques ou différents, représentant un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués,

$\text{R}^3$  représentant H, Cl, un groupe alkyle, aryle, alcène ou alcyne, un (hétéro)cycle saturé ou non, éventuellement substitués, un groupe alkylthio, alkoxy-carbonyl, aryloxy-carbonyl, carboxy, acyloxy, carbamoyles, cyano, dialkyl- ou diaryl-phosphonato, dialkyl- ou diaryl-phosphinato, une chaîne polymère,

.  $\text{R}^1$  représente un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué, ou une chaîne polymère,

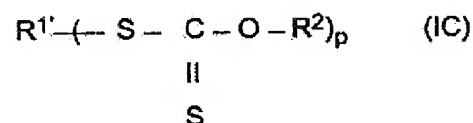
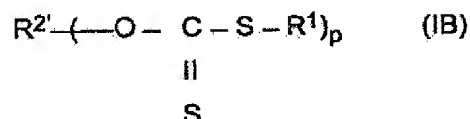
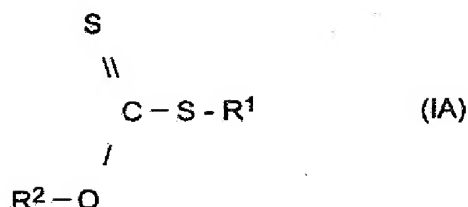
2° répéter au moins une fois la mise en contact précédente en utilisant :

- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et
- à la place du composé précurseur de formule (I), le polymère issu de la mise en oeuvre précédente,

3° éventuellement, hydrolyser le copolymère obtenu.

Les groupes  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  peuvent être substitués par des groupes alkyles, phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes : oxo, alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl ( $-\text{COOR}$ ), carboxy ( $-\text{COOH}$ ), acyloxy ( $-\text{O}_2\text{CR}$ ), carbamoyl ( $-\text{CONR}_2$ ), cyano ( $-\text{CN}$ ), alkyl-carbonyl, alkylaryl-carbonyl, aryl-carbonyl, arylalkyl-carbonyl, isocyanate, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy ( $-\text{OH}$ ), amino ( $-\text{NR}_2$ ), halogène, allyle, époxy, alkoxy ( $-\text{OR}$ ), S-alkyle, S-aryle, silyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle.

De préférence, le composé de formule (I) est un dithiocarbamate choisi parmi les composés de formules (IA), (IB) et (IC) suivantes :



dans lesquelles :

.  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^{2'}$  représentent un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués,

.  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^{1'}$  représentent un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué, une chaîne polymère,

.  $p$  est compris entre 2 et 10.

Au cours de l'étape 1, un premier bloc du polymère est synthétisé de nature hydrosoluble ou hydrophobe selon la nature et la quantité des monomères utilisés. Au cours de l'étape 2, l'autre bloc du polymère est synthétisé.

Les monomères éthyléniquement insaturés seront choisis parmi les monomères hydrophiles, hydrophobes et hydrolysables précédemment définis dans les proportions adaptées pour obtenir un copolymère à blocs dont les blocs présentent les caractéristiques de l'invention. Selon ce procédé, si toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est généralement préférable que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient été consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux monomères ne soient introduits. Toutefois, il peut arriver que les monomères hydrophobes ou hydrophiles de l'étape précédente soient encore présents dans le réacteur lors de la polymérisation du bloc suivant. Dans ce cas, ces monomères ne représentent généralement pas plus de 5 % en mole de tous les monomères et ils

participent à la polymérisation suivante en contribuant à introduire des motifs hydrophobes ou hydrophiles dans le bloc suivant.

Pour plus de détails quant au procédé de polymérisation précédents, on peut se reporter au contenu de la demande WO 98/58974.

5 L'hydrolyse peut être réalisée à l'aide d'une base ou d'un acide. La base peut être choisie parmi les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, tels que la soude ou la potasse, les alcoolates de métaux alcalins tels que le méthylate de sodium, l'éthylate de sodium, le méthylate de potassium, l'éthylate de potassium, le t-butylate de potassium, l'ammoniac et les amines telles que les triéthylamines. Les acides peuvent  
10 être choisis parmi l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide paratoluènesulfonique. On peut également utiliser une résine échangeuse d'ions ou une membrane échangeuse d'ions de type cationique ou anionique. L'hydrolyse est généralement réalisée à une température comprise entre 5 et 100°C, de préférence entre 15 et 90°C.

Après hydrolyse, le copolymère à blocs peut être lavé, par exemple par dialyse  
15 contre de l'eau ou à l'aide de solvant comme l'alcool. Il peut également être précipité en abaissant le pH en dessous de 4,5.

L'hydrolyse peut être réalisée sur un polymère monobloc, qui sera ensuite associé à d'autres blocs, ou sur le polymère à blocs final.

L'invention concerne aussi un procédé de contrôle de la balance  
20 hydrophile/hydrophobe de copolymères à blocs amphiphiles présentant au moins un bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophiles et au moins un bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophobes, dans lequel on introduit :

- des motifs hydrophiles dans le bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophobes, et/ou
- 25 - des motifs hydrophiles dans le bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophiles.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation des copolymères à blocs précédents en tant que gélifiant des milieux aqueux et organiques. De préférence, les polymères doivent être utilisés selon une concentration d'au moins 0,1 % en poids et d'au plus 20 % en  
30 poids. Les copolymères à blocs selon l'invention présentent donc l'avantage de permettre la gélification des milieux liquides en étant utilisés en très faible concentration. Par conséquent, leur coût d'utilisation est plus faible et ils ne perturbent pas ou peu les propriétés du milieu gélifié.

L'invention concerne enfin l'utilisation des copolymères à blocs précédents en tant  
35 qu'agent épaississant.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

**EXEMPLES :**

Dans les exemples qui suivent :

- $M_n$  représente la masse moléculaire moyenne en nombre des polymères,  $M_n$  est exprimée en équivalents polystyrène (g/mol),
- $M_w$  représente la masse moléculaire moyenne en poids,
- $M_w/M_n$  représente l'indice de polydispersité,
- les polymères, avant hydrolyse, peuvent analysés en GPC avec le THF comme solvant d'élution.

**10 A – SYNTHÈSE DES POLYMERES A BLOCS (exemples 1 à 7)**

Pour tous les exemples qui suivent, les polymérisations sont menées à un taux de conversion des monomères supérieurs à 95 %.

**15 Exemple 1 – Synthèse et hydrolyse d'un copolymère dibloc poly(styrène/acide méthacrylique/méthacrylate de 2-hydroxyéthyle)-b-poly(acrylate d'éthyle/acide méthacrylique)**

**1.1. Synthèse d'un copolymère statistique de styrène, d'acide méthacrylique et de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle. Rapports massiques : St/AMA/HEMA = 90/5/5.**

La polymérisation est réalisée en émulsion, dans un réacteur double enveloppe muni d'une agitation tri-pâle en inox. En pied de cuve, on introduit, à température ambiante, 1178 g d'eau et 25,36 g de sulfate de dodécyle (Texapon K12/96). Le mélange obtenu est agité pendant 30 minutes (175 tr/min) sous azote. La température est ensuite élevée à 85°C, puis on incorpore 1,55 g de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  dans 2,48 g d'eau.

25 Simultanément, on commence l'addition d'un mélange comprenant :

- 248 g de styrène (St),
  - 13,95 g d'acide méthacrylique (AMA),
  - 13,95 g de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA), et
  - 7,44 g de  $\alpha$ -(o-éthylxanthyl)propionate de méthyle ( $\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{Me}$ )SCSOEt
- 30 (composé de formule IA).

L'addition dure 55 minutes. Quinze minutes après le début de l'ajout du mélange comprenant les comonomères et le  $\alpha$ -(o-éthylxanthyl)propionate de méthyle, on démarre l'ajout de 0,56 g de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dissous dans 100 g d'eau. Ce dernier ajout est fait sur 45 minutes.

35 Après addition complète des divers ingrédients, on obtient un polymère en émulsion (latex), qui est maintenu à 85°C pendant une heure. Après refroidissement à température ambiante, on prélève 91 g de l'émulsion de polymère pour analyse.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

-  $M_n = 5900$  g/mol

-  $M_w/M_n = 2,2$

### **1.2. Synthèse du copolymère dibloc**

On part du copolymère en émulsion précédemment obtenu (§1.1.). Pendant une  
5 heure, on lui additionne à 85°C :

- 308 g d'acrylate d'éthyle (AEt),

- 16 g d'acide méthacrylique (AMA), et

- 0,94 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dilué dans 100 g d'eau.

Le système est maintenu à cette température pendant deux heures  
10 supplémentaires. On ajoute ensuite 1,46 g de perbenzoate de t-butyle. Puis, on introduit pendant une heure (jusqu'à la fin de la réaction) : 0,59 g d'acide érythorbique dilué dans 47 g d'eau.

Après refroidissement à température ambiante, on analyse le polymère obtenu.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

15 - pH = 4,6

-  $M_n = 13300$  g/mol

-  $M_w/M_n = 1,75$

### **1.3. Hydrolyse du copolymère dibloc**

L'hydrolyse est effectuée dans le réacteur de synthèse de l'émulsion de  
20 copolymère à blocs. On y introduit :

- 200 g du copolymère précédent (§1.2.), exprimé en sec (650 g à 30,8 %),

- 1900 g d'eau (pour ajuster l'extrait sec à 10 % en poids en fin d'hydrolyse).

Le pH est ensuite ajusté à une valeur de 8 avec de la soude 1N. La température est portée à 90°C. La réaction est effectuée sous azote.

25 Sous une agitation vigoureuse (160 tr/mn), on ajoute 528 g de soude 2N (correspondant à un équivalent molaire de soude par rapport à l'acrylate d'éthyle) pendant 1 heure. Après addition complète de la soude, la réaction est maintenue dans ces conditions pendant 11 heures.

30 Par RMN du proton, on mesure que le taux d'hydrolyse des motifs acrylate est de 88 % en mole.

Le produit récupéré en fin de réaction est un gel translucide.

### **Exemple 2 - Synthèse et hydrolyse d'un copolymère dibloc poly(styrène/acide méthacrylique)-b-poly(acrylate d'éthyle/acide méthacrylique)**

35 **2.1. Synthèse d'un copolymère statistique de styrène et d'acide méthacrylique - Rapport massique St/AMA = 95/5**

On introduit en pied de cuve, à température ambiante, 1112 g d'eau et 25,36 g de sulfate de dodécyle (Texapon K12/96). Le mélange obtenu est agité pendant 30

minutes (175 tr/mn) sous azote. La température est ensuite élevée à 85°C, puis on ajoute 1,55 g de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  dilué dans 2,48 g d'eau.

Simultanément, on commence l'addition d'un mélange comprenant :

- 248,04 g de styrène (St),
- 5    - 13,99 g d'acide méthacrylique (AMA), et
- 7,44 g de  $\alpha$ -(*o*-éthylxanthyl)propionate de méthyle ( $\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{Me}$ )SCSOEt.

On poursuit l'addition pendant 55 minutes. Quinze minutes après le début du mélange comprenant les comonomères et le  $\alpha$ -(*o*-éthylxanthyl)propionate de méthyle, on commence l'ajout sur 45 minutes de 0,56 g de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dissous dans 100 g d'eau. Après addition complète des divers ingrédients, l'émulsion de copolymère obtenue est maintenue à 85°C pendant une heure.

Après refroidissement à température ambiante, on prélève 89 g de l'émulsion de polymère obtenue pour analyse.

Les résultats sont les suivants :

- 15    -  $M_n = 6500$  g/mol
- $M_w/M_n = 2,3$

### **2.2. Synthèse du copolymère dibloc**

On part du copolymère en émulsion obtenu précédemment (§2.1.). Pendant une heure, on lui additionne à 85°C :

- 20    - 308 g d'acrylate d'éthyle (AEt),
- 16 g d'acide méthacrylique (AMA), et
- 0,94 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dilué dans 100 g d'eau.

Le système est maintenu à cette température pendant deux heures supplémentaires. On ajoute ensuite 1,46 g de perbenzoate de *t*-butyle. Puis, on introduit pendant une heure (jusqu'à la fin de la réaction) : 0,59 g d'acide érythorbique dilué dans 47 g d'eau.

Après refroidissement à température ambiante, on analyse l'émulsion de copolymère dibloc obtenu. Les résultats sont les suivants :

- pH = 5,6
- 30    -  $M_n = 13900$  g/mol
- $M_w/M_n = 1,7$

### **2.3. Hydrolyse du copolymère dibloc**

Le copolymère dibloc précédent (§2.2.) est hydrolysé.

Le mode opératoire est le même que celui de l'exemple 1 (§1.3.) (un équivalent molaire de NaOH par rapport aux motifs acrylate d'éthyle).

Le taux d'hydrolyse obtenu est de 84 % en mole.

Le produit récupéré en fin de réaction est un gel translucide.

**Exemple 3 - Synthèse et hydrolyse d'un copolymère dibloc poly(styrène/méthacrylate de 2-hydroxyéthyle)-b-poly(acrylate d'éthyle/acide méthacrylique)**

**3.1. Synthèse d'un copolymère statistique de styrène et de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle - Rapport massique St/HEMA = 95/5**

Le protocole expérimental est identique à celui décrit dans l'exemple 2, §2.1., à la différence près que l'acide méthacrylique est remplacé par une quantité massique égale de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA). En fin de polymérisation, on obtient un copolymère en émulsion dont 89 g sont prélevés pour analyse.

L'analyse est la suivante :

-  $M_n = 6400$  g/mol

-  $M_w/M_n = 2,2$

**3.2. Synthèse du copolymère dibloc**

On part du copolymère en émulsion obtenu précédemment (§3.1.). Pendant une heure, on lui additionne à 85°C :

- 308 g d'acrylate d'éthyle (AET),

- 16 g d'acide méthacrylique (AMA), et

- 0,94 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dilué dans 100 g d'eau.

Le système est maintenu à cette température pendant deux heures supplémentaires. On ajoute ensuite 1,46 g de perbenzoate de t-butyle. Puis, on introduit pendant une heure (jusqu'à la fin de la réaction) : 0,59 g d'acide érythorbique dilué dans 47 g d'eau.

Après refroidissement à température ambiante, on analyse le polymère obtenu. Les résultats sont les suivants :

- pH = 5,1

-  $M_n = 13000$  g/mol

-  $M_w/M_n = 1,8$

**3.3. Hydrolyse du copolymère dibloc**

Le copolymère dibloc précédent (§3.2.) est hydrolysé.

Le mode opératoire est le même que celui de l'exemple 1 (§1.3.)(un équivalent molaire de NaOH par rapport aux motifs AET).

Le taux d'hydrolyse obtenu est de 90 % en mole.

**Exemple 4 - Synthèse et hydrolyse d'un copolymère dibloc poly(styrène/acide méthacrylique)-b-poly(acrylate d'éthyle/acide méthacrylique)**

**4.1. Synthèse d'un copolymère statistique de styrène et d'acide méthacrylique. Rapport massique St/AMA = 90/10.**

En pied de cuve, on introduit, à température ambiante, 1178 g d'eau et 25,36 g de sulfate de dodécyle (Texapon K12/96). Le mélange obtenu est agité pendant 30



minutes (175 tr/min) sous azote. La température est ensuite élevée à 83°C, puis on ajoute un mélange 1 comprenant :

- 24,8 g de styrène (St),
- 2,72 g d'acide méthacrylique (AMA), et
- 5 - 7,42 g de xanthate ( $\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{Me}$ )SCSOEt.

Le mélange est porté à 85°C, puis on introduit 1,55 g de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  dilué dans 2,48 g d'eau.

Simultanément, on démarre l'addition d'un mélange 2 comprenant :

- 223,24 g de styrène (St) et
- 10 - 24,88 g d'acide méthacrylique (AMA).

On poursuit l'addition pendant 55 minutes. Quinze minutes après l'ajout du mélange 2 de comonomères, on commence l'ajout sur 45 minutes de 0,56 g de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dissous dans 100 g d'eau. Après addition complète des divers ingrédients, l'émulsion de copolymère obtenue est maintenue à 85°C pendant

15 une heure.

Après refroidissement à l'ambiante, on prélève 91 g de l'émulsion pour analyse.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

- $M_n = 6300$  g/mol
- $M_w/M_n = 2,1$
- 20 **4.2. Synthèse du copolymère dibloc**

On part du copolymère en émulsion obtenu précédemment (§4.1.). Pendant une heure, on lui additionne à 85°C :

- 308 g d'acrylate d'éthyle (AEt),
- 16 g d'acide méthacrylique (AMA), et
- 25 - 0,94 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dilué dans 100 g d'eau.

Le système est maintenu à cette température pendant deux heures supplémentaires. On ajoute ensuite 1,46 g de perbenzoate de t-butyle. Puis, on introduit pendant une heure (jusqu'à la fin de la réaction) : 0,59 g d'acide érythorbique dilué dans 47 g d'eau.

30 Après refroidissement à température ambiante, on analyse le polymère obtenu. Les résultats sont les suivants :

- $M_n = 13700$  g/mol
- $M_w/M_n = 1,8$

#### **4.3. Hydrolyse du copolymère dibloc**

35 Le mode opératoire est le même que celui de l'exemple 1 (§4.3.) (un équivalent molaire de NaOH par rapport aux motifs AEt).

Le taux d'hydrolyse obtenu est de 90 % en mole.

Le produit récupéré en fin de réaction est un gel translucide.

**Exemple 5 - Synthèse et hydrolyse d'un copolymère dibloc poly(styrène/acide méthacrylique/méthacrylate de 2-hydroxyéthyle)-b-poly(acrylate d'éthyle/acide méthacrylique)**

Ce copolymère dibloc est synthétisé de la même manière que dans l'exemple 4.

5 Le copolymère statistique de styrène, d'acide méthacrylique et de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle obtenu présente les caractéristiques suivantes :

- rapports massiques : St/AMA/HEMA = 80/10/10,
- $M_n = 6900$  g/mol,
- $M_w/M_n = 2,3$ .

10 A partir de ce copolymère, on synthétise un polymère dibloc par polymérisation d'un mélange acrylate d'éthyle/acide méthacrylique de rapport massique AEt/AMA = 95/5.

Le copolymère dibloc présente les caractéristiques suivantes :

- 15
- pH = 5,1,
  - $M_n = 13800$  g/mol,
  - $M_w/M_n = 1,7$ .

Le copolymère dibloc est partiellement hydrolysé à un taux de 83 % en mole.

**Exemple 6 - Synthèse et hydrolyse d'un copolymère dibloc poly(styrène/acrylate d'héthyle)-b-poly(acrylate d'éthyle/acide méthacrylique)**

20 Ce copolymère dibloc est synthétisé de la même manière que dans l'exemple 4.

Le copolymère statistique de styrène et d'acrylate d'éthyle obtenu présente les caractéristiques suivantes :

- 25
- rapports massiques : St/AEth = 80/20,
  - $M_n = 7400$  g/mol
  - $M_w/M_n = 2,2$ .

A partir de ce copolymère, on synthétise un polymère dibloc par polymérisation d'un mélange acrylate d'éthyle/acide méthacrylique de rapport massique AEt/AMA = 95/5.

Le copolymère dibloc présente les caractéristiques suivantes :

- 30
- pH = 5,1,
  - $M_n = 14200$  g/mol,
  - $M_w/M_n = 1,9$ .

Le copolymère dibloc est partiellement hydrolysé à un taux de 90 % en mole.

**Exemple 7 - Synthèse et hydrolyse d'un copolymère dibloc styrène-b-poly(acrylate d'éthyle/acide méthacrylique)**

35 Ce copolymère dibloc est synthétisé de la même manière que dans l'exemple 4.

Le polymère de styrène obtenu présente les caractéristiques suivantes :

- $M_n = 2600$  g/mol,

-  $M_w/M_n = 2,4$ .

A partir de ce polymère, on synthétise un polymère dibloc par polymérisation d'un mélange acrylate d'éthyle/acide méthacrylique de rapport massique AEt/AMA = 95/5.

Le copolymère dibloc présente les caractéristiques suivantes :

- 5      - pH = 5,1,  
          -  $M_n = 17700$  g/mol,  
          -  $M_w/M_n = 2,7$ .

Le copolymère dibloc est partiellement hydrolysé à un taux de 87 % en mole.

#### **B – PROPRIETES DES POLYMERES A BLOCS des exemples 1 à 7)**

#### **10 Exemple 8 - Copolymères diblocs comprenant un bloc majoritairement hydrophobe et un bloc hydrosoluble**

Les copolymères à blocs hydrolysés des exemples 1 à 6 présentent :

- un bloc hydrosoluble, et
- un bloc majoritairement hydrophobe.

15      Après hydrolyse, ces polymères sont lavés par dialyse contre de l'eau. Selon le test d'analyse auquel ils sont soumis, ils peuvent ensuite:

- être concentrés par liophylisation puis remise en dispersion, ou
- être dilués dans l'eau millipore pour les amener à la concentration souhaitée.

Le pH est ajusté à 9.

#### **20 Contrôle de la présence d'un gel viscoélastique**

Tous ces copolymères à blocs forment dans l'eau un gel translucide à faible concentration. La concentration critique en poids pour laquelle ils forment un gel en solution, appelée "concentration critique de gélification" est donnée dans le tableau 1. Cette concentration est celle pour laquelle le module élastique  $G'$  devient supérieur au module visqueux ( $G''$ ). Les mesures sont rassemblées dans le tableau 1.

Tableau 1

Exemple	concentration critique de gélification
1	4 % en poids
2	4 % en poids
3	5 % en poids
4	2 % en poids
5	3 % en poids
6	4 % en poids

Pour les exemples 2, 4 et 5, les valeurs du module élastique ( $G'$ ) et du module visqueux ( $G''$ ) ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre Rhéométrix ARES dans les conditions suivantes :

- fréquences comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^2$  rad/s,
  - déformation de 20 %,
  - concentration de 5 % en poids (extrait sec) en polymère.
- Les mesures sont rassemblées dans le tableau 2.

Tableau 2

Exemple	$G'$ (Pa)	$G''$ (Pa)
2	60	10
4	400	20
5	100	10

On constate que le module élastique est toujours supérieur au module visqueux. Le gel le plus fort est celui de l'exemple 4 (plus fort module élastique) qui présente également la concentration critique de gélification la plus faible.

#### 15 **Contrôle de la présence de micelles**

Les copolymères à blocs des exemples 1 à 5 sont mis en solution dans l'eau à une concentration de  $10^{-2}$  %.

- La dimension du cœur hydrophobe à base de polystyrène des micelles est déterminée par diffusion de neutrons aux petits angles, après dilution des polymères dans l'eau lourde ( $D_2O$ ), à  $10^{-2}$  %, et en appliquant aux spectres de diffusion les traitements classiques connus.

On détermine ainsi pour les exemples ci-dessous que le cœur hydrophobe en polystyrène des micelles est essentiellement sphérique. Dans le tableau 3, on indique les rayons déduits des traitements dits de "Guinier" et de "Porod".

- 25 Le nombre d'agrégation qui correspond au nombre de diblocs participant à une micelle est calculé à partir du volume du cœur hydrophobe des micelles. Il est reporté dans le tableau 3 suivant calculé à partir de la valeur du rayon de "Guinier".

Tableau 3

Exemple	Rayon de "Guinier"	Rayon de "Porod"	Nombre d'agrégation
2	10 nm	14 nm	190
4	8 nm	11 nm	100
5	6,5 nm	9 nm	50

5

- La valeur du rayon du coeur hydrophobe et la forme sphérique sont confirmés pour les exemples 2 et 4 par cryo-microscopie (microscopie électronique à transmission faite sur un échantillon gelé). On observe des petites particules sphériques de 15 à 20 nm de diamètre attribuées au coeur de polystyrène.

#### 10 **Contrôle de la présence de micelles associées**

- Ces solutions 1, 2, 4 et 5 sont analysées par diffusion quasiélastique de la lumière à l'aide d'un banc de diffusion Brookhaven (goniomètre BI-200SM et corrélateur BI-900AT) à un angle de 90° et en appliquant le traitement de l'appareil dit "Contin". Par mesure du spectre d'autocorrélation, on déduit un coefficient de diffusion "lent" associé à l'existence de gros objets de plusieurs centaines de nm. La dimension des objets pour une concentration de  $10^{-2}$  % est donnée dans le tableau 4.

15

Tableau 4

Exemple	Dimension des objets
1	185 nm
2	175 nm
4	320 nm
5	100 nm

20

La taille maximale théorique d'un dibloc en solution de masse 15000 étant inférieure à 100 nm, ces gros objets résultent donc de l'association des dibloc entre eux sous forme de micelles ou de l'association de micelles entre elles, probablement par association des motifs hydrophobes des blocs hydrosolubles.

#### 25 **Exemple 9 - Polymères diblocs comprenant un bloc totalement hydrophobe et un bloc hydrosoluble**

*Copolymère selon l'exemple 7 :*

Ce polymère à blocs en solution dans l'eau forme un gel translucide à faible concentration : la valeur de la concentration critique de gélification est de 3 % en poids.

Ce polymère est analysé en utilisant les techniques de l'exemple 10 :

- par diffusion de neutron, on constate que le coeur hydrophobe sphérique de styrène présente un rayon "Guinier" de 8,6 nm,
- la forme et la taille sont confirmés par un cliché de cryo-microscopie électronique,
- la dimension de l'objet déterminé par diffusion quasiélastique de la lumière est de 337 nm et sa dimension fractale déterminée par diffusion statique de la lumière est de 1.

Nous obtenons donc dans le cas d'un dibloc très disymétrique (17/83) avec un bloc totalement hydrophobe et un bloc partiellement hydrophile le même type de propriété qu'avec un bloc symétrique (50/50) partiellement hydrophile/partiellement hydrophobe (exemple 1 à 6)

#### 15 **C) SYNTHÈSE DE COPOLYMERES A BLOCS (EXEMPLES 10 ET 11)**

##### **Exemple 10 - Synthèse et hydrolyse d'un copolymère dibloc poly(styrène/acide méthacrylique)-b-poly(acrylate d'éthyle/acide méthacrylique):**

###### *10.1. Synthèse d'un copolymère statistique de styrène et d'acide méthacrylique.*

Rapport massique St/AMA = 98/2. Masse théorique :  $M_n = 2000$  g/mol

- 20 En pied de cuve, on introduit, à température ambiante, 682.5 g d'eau, 8.54 g de dodecyl sulfate de sodium et 0.189 g de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Le mélange obtenu est agité pendant 30 minutes (190 tr/min) sous azote. La température est ensuite élevée à 75°C, puis on ajoute un mélange 1 comprenant :

- 5.19 g de styrène (St),
- 25 - 0.105 g d'acide méthacrylique (AMA), et
- 5.51 g de xanthate  $(\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{Me})\text{SCSOEt}$ .

Le mélange est porté à 85°C, puis on introduit 1,21 g de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Simultanément, on démarre l'addition d'un mélange 2 comprenant :

- 30 - 46.78 g de styrène (St) et
- 0.945 g d'acide méthacrylique (AMA).

On poursuit l'addition pendant 60 minutes. Après addition complète des divers ingrédients, l'émulsion de copolymère obtenue est maintenue à 85°C pendant une heure.

- 35 *10.2. Synthèse du copolymère dibloc. Rapport massique AEt/AMA = 98/2. Masse théorique  $M_n = 21468$  g/mol*

On part du copolymère en émulsion obtenu précédemment après en avoir prélevé 36 g pour analyse (§10.1.). On introduit 0.576 g de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  dilué dans 10 g d'eau.

Pendant une heure, on lui additionne à 85°C :

- 5       - 481.9 g d'acrylate d'éthyle (AET),
- 9.8 g d'acide méthacrylique (AMA), et
- 0,545 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dilué dans 150 g d'eau.

Le système est maintenu à cette température pendant trois heures supplémentaires.

### 10       10.3. Hydrolyse du copolymère dibloc

- Echantillon 10.3.a : Le copolymère précédent est hydrolyse : On introduit dans le réacteur:

- 30 g du copolymère précédent (§10.2.), exprimé en sec (74.6 g à 40.2 %),
- 157.4 g d'eau (pour ajuster l'extrait sec à 10 % en poids en fin d'hydrolyse).

15       La température est portée à 90°C. Sous une agitation vigoureuse, on ajoute 67.9ml de soude 2N (correspondant à 0.51 équivalent molaire de soude par rapport à l'acrylate d'éthyle) pendant 1 heure. Après addition complète de la soude, la réaction est maintenue dans ces conditions pendant 24 heures. Le produit récupéré en fin de réaction est un gel translucide. On détermine par RMN un taux d'hydrolyse d'environ 44

20       %.

- Echantillon 10.3.b : Le mode opératoire est le même que celui de l'échantillon 10.2. La quantité de soude ajoutée correspond à 0.66 équivalent molaire de soude par rapport à l'acrylate d'éthyle. Le produit récupéré en fin de réaction est un gel translucide. On détermine par RMN un taux d'hydrolyse d'environ 61 %.

25       - Echantillon 10.3.c : Le mode opératoire est le même que celui de l'échantillon 10.2. La quantité de soude ajoutée correspond à 0.76 équivalent molaire de soude par rapport à l'acrylate d'éthyle. Le produit récupéré en fin de réaction est un gel translucide. On détermine par RMN un taux d'hydrolyse d'environ 72 %.

- Echantillon 10.3.d : Le mode opératoire est le même que celui de l'échantillon 30       10.2. La quantité de soude ajoutée correspond à 0.9 équivalent molaire de soude par rapport à l'acrylate d'éthyle. Le produit récupéré en fin de réaction est un gel translucide. On détermine par RMN un taux d'hydrolyse d'environ 79 %.

- Echantillon 10.3.e : Le mode opératoire est le même que celui de l'échantillon 35       10.2. La quantité de soude ajoutée correspond à 2 équivalents molaires de soude par rapport à l'acrylate d'éthyle. Le produit récupéré en fin de réaction est un gel translucide. On détermine par RMN un taux d'hydrolyse supérieur à environ 95 % et inférieur à environ 98 %.



**Exemple 11 - Synthèse et hydrolyse d'un copolymère tribloc poly(styrène/acide méthacrylique)-b-poly(acrylate d'éthyle/acide méthacrylique)-b-poly(styrène/acide méthacrylique) de masse théorique 2000-19468-500.**

5 **11.1. Synthèse d'un copolymère statistique de styrène et d'acide méthacrylique. Rapport massique St/AMA = 98/2.**

Le protocole expérimental est identique à celui décrit dans l'exemple 10, §10.1

11.2. Synthèse du copolymère dibloc. Rapport massique AEt/AMA = 98/2. Masse théorique  $M_n = 21468$  g/mol

Le protocole expérimental est identique à celui décrit dans l'exemple 10, §10.2

10 **11.3. Synthèse du copolymère tribloc. Rapport massique PS/AMA dans le 3ème bloc = 98/2. Masse théorique  $M_n = 21968$  g/mol**

On part de 968 g du copolymère dibloc obtenu précédemment (§11.2). On introduit 0.032 g de carbonate de sodium de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dilué dans 5 g d'eau et 0.2878 g de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  dilué dans 10 g d'eau.

15 Pendant une heure, on additionne à 85°C :

- 9 g styrène (St),

- 0.173 g d'acide méthacrylique (AMA)

Le système est maintenu à cette température pendant une heure supplémentaire.

**11.4. Hydrolyse du copolymère tribloc**

20 Le copolymère précédent est hydrolyse selon le protocole décrit pour l'échantillon 10.3.a. La quantité de soude ajoutée correspond à 2 équivalents molaires de soude par rapport à l'acrylate d'éthyle. Le produit récupéré en fin de réaction est un gel translucide. On détermine par RMN un taux d'hydrolyse supérieur à environ 95 % et inférieur à environ 98 %.

25 **D) PROPRIETES DES POLYMERES A BLOCS DES EXEMPLES 10 ET 11:**

**Exemple 12- Copolymères diblocs comprenant un bloc majoritairement hydrophobe et un bloc hydrosoluble. Variation du nombre de motifs hydrophobes dans le bloc hydrosoluble.**

30 Après hydrolyse, les copolymères 10.3.a, 10.3.b, 10.3.c, 10.3.d sont dilués dans l'eau millipore pour les amener à la concentration souhaitée. Le polymère 10.3.e est lavé par dialyse contre de l'eau puis dilué dans l'eau millipore pour l'amener à la concentration souhaitée.

35 Pour les copolymères 10.3.a, 10.3.b, 10.3.c, 10.3.d et 10.3.e, les valeurs du module élastique ( $G'$ ) et du module visqueux ( $G''$ ) ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre Rhéométrix SR200 dans les conditions suivantes :

- fréquences comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^2$  rad/s,
- déformation de 5 ou 10 %,
- concentration de 2 % en poids (extrait sec) en polymère.

Les valeurs obtenues à une fréquence de 1 rad/s sont rassemblées dans le tableau 5.

Tableau 5

Exemple	G' (Pa)	G'' (Pa)
10.3.a	11.9	4.4
10.3.b	16.8	5.0
10.3.c	9.1	4.1
10.3.d	1.8	1.2
10.3.e	0.65	0.40

- 5 Du tableau 5, il apparaît que le module élastique présente un maximum pour un taux d'hydrolyse d'environ 60 %.

**Exemple 13- Copolymère tribloc comprenant un bloc majoritairement hydrophobe, un bloc hydrosoluble et un bloc majoritairement hydrophobe.**

- 10 Après hydrolyse, Le polymère de l'exemple 11.4 est lavé par dialyse contre de l'eau puis dilué dans l'eau millipore pour l'amener à la concentration souhaitée.

Les valeurs du module élastique et du module visqueux ont été déterminées selon le même mode opératoire que dans l'exemple 12.

Les valeurs obtenues à une fréquence de 1 rad/s sont rassemblées dans le tableau 6.

15

Tableau 6

Exemple	G' (Pa)	G'' (Pa)
11.4	30.2	3.6
10.3.e	0.65	0.40

Du tableau 6, il apparaît que l'utilisation d'un tribloc permet d'augmenter très sensiblement le module élastique.

**REVENDEICATIONS**

1. Copolymère à blocs comprenant au moins un bloc de nature hydrosoluble  
5 comprenant des motifs hydrophobes et au moins un bloc de nature majoritairement hydrophobe, caractérisé en ce qu'en solution dans l'eau, il forme un gel viscoélastique.
2. Copolymère à blocs selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bloc  
majoritairement hydrophobe présentant des motifs hydrophiles dans une quantité égale  
10 à 0 et inférieure à 49 % en poids, de préférence d'au moins 1 % en poids, encore plus préférentiellement comprise entre 2 et 15 %, par rapport aux motifs hydrophobes.
3. Copolymère à blocs selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le bloc  
de nature hydrosoluble présente des motifs hydrophobes dans une quantité inférieure à  
15 70 % en poids, de préférence d'au moins 1 % en poids, encore plus préférentiellement comprise entre 50 et 10 %, par rapport aux motifs hydrophiles.
4. Copolymère à blocs selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bloc de  
nature majoritairement hydrophobe est un bloc totalement hydrophobe.  
20
5. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé  
en ce que le rapport en masse entre les blocs de nature majoritairement hydrophile et  
les blocs de nature majoritairement hydrophobe est compris entre 95/5 et 20/80, de  
préférence entre 90/10 et 40/60.  
25
6. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé  
en ce que le copolymère est à une concentration d'au moins 0,1 % en poids, de  
préférence d'au moins 1 % en poids, et d'au plus 20 %, de préférence d'au plus 10 %.
7. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant  
30 au moins un bloc de nature hydrosoluble et/ou au moins un bloc de nature majoritairement hydrophobe, caractérisé en ce qu'au moins l'un desdits blocs est un copolymère issu de la copolymérisation de monomères hydrophiles et hydrophobes.
8. Copolymère à blocs selon la revendication 7, caractérisé en ce que les quantités  
35 de motifs hydrophiles et hydrophobes dans chacun desdits blocs sont contrôlées par les teneurs respectives en monomères hydrophiles et en monomères hydrophobes lors de la polymérisation des blocs.

9. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant au moins un bloc de nature hydrosoluble et/ou au moins un bloc de nature majoritairement hydrophobe, caractérisé en ce qu'au moins l'un desdits blocs est un
- 5 copolymère issu :
- de la polymérisation de monomères pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse et éventuellement de monomères hydrophobes non hydrolysables et de monomères hydrophiles,
  - puis de l'hydrolyse du polymère obtenu.
- 10
10. Copolymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les quantités de motifs hydrophiles et hydrophobes dans chacun desdits blocs sont contrôlées par la quantité de monomères pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse et par le taux d'hydrolyse.
- 15
11. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les monomères hydrophobes sont choisis parmi :
- les monomères vinylaromatiques,
  - les dioléfinés,
- 20
- les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone.
12. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que les monomères hydrophiles sont choisis parmi :
- 25
- les acides carboxyliques à insaturation éthylénique,
  - les monomères hydrophiles neutres tels que l'acrylamide et ses dérivés (n-méthylacrylamide, n-isopropylacrylamide), le méthacrylamide, le méthacrylate et l'acrylate de polyéthylène glycol,
  - les monomères hydrophiles anioniques tels que le 2-acrylamido-2-méthyl-propane
- 30
- sulfonate de sodium (AMPS), le styrène sulfonate de sodium, le vinylsulfonate de sodium.
13. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les monomères pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse sont choisis
- 35
- parmi :
- les esters acryliques et méthacryliques hydrolysables en acide tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'hydroxyéthyle acrylate, l'hydroxyéthyle méthacrylate, le tertibutyle acrylate,

- l'acétate de vinyle hydrolysable en unités alcool vinylique,
- le méthacrylate et l'acrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé (madamquat et adamquat),
- l'acrylamide et le (méth)acrylamide.

5

14. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il s'agit de copolymères diblocs ou de copolymères triblocs présentant un bloc de nature hydrosoluble encadré par deux blocs de nature majoritairement hydrophobes.

10

15. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en qu'il s'agit d'un copolymère dibloc comprenant un bloc de nature hydrosoluble et un bloc de nature majoritairement hydrophobe,

15

- le bloc de nature hydrosoluble comprenant des motifs acide acrylique (AA) et des motifs acrylate d'éthyle (AEt),

- et le bloc de nature majoritairement hydrophobe comprenant des motifs de styrène (St) et d'acide méthacrylique (AMA) et/ou d'hydroxyéthylméthacrylate (HEA).

20

16. Copolymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le bloc de nature hydrosoluble est issu :

- de la polymérisation d'acide méthacrylique (AMA) et d'acrylate d'éthyle (AEth) dans un rapport en poids AEt/AMA compris entre 90/10 et 99/1,

- puis de l'hydrolyse du polymère obtenu à un taux d'au moins 50 % et d'au plus 95 % en mole.

25

17. Copolymère à blocs selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que le bloc de nature majoritairement hydrophobe est issu de la polymérisation d'un mélange de monomères comprenant au moins 80 % en poids de styrène.

30

18. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une masse moléculaire d'au plus 100 000 g/mol.

35

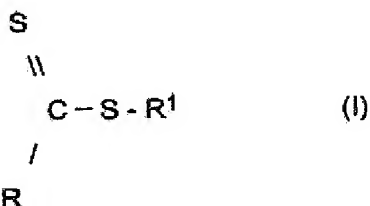
19. Procédé de préparation de copolymères à blocs selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'on met en œuvre un procédé de polymérisation dit vivant ou contrôlé.

20. Procédé de préparation de copolymères à blocs selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que :

1° on met en contact :

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,
- au moins une source de radicaux libres, et
- au moins un composé de formule (I) :

5



10

dans laquelle :

. R représente un groupe  $\text{R}^2\text{O}-$ ,  $\text{R}^2\text{R}^2\text{N}-$  ou  $\text{R}^3-$  où :

$\text{R}^2$  et  $\text{R}^{12}$ , identiques ou différents, représentent un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués,

15

.  $\text{R}^3$  représente H, Cl, un groupe alkyle, aryle, alcène ou alcyne, un cycle saturé ou non, un hétérocycle, saturé ou non, un groupe alkylthio, alkoxycarbonyl, aryloxy, carboxy, acyloxy, carbamoyles, cyano, dialkyl- ou diaryl-phosphonato, dialkyl- ou diaryl-phosphinato, une chaîne polymère,

20

.  $\text{R}^1$  représente un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué, une chaîne polymère,

25

2° on répète au moins une fois la mise en contact précédente en utilisant :

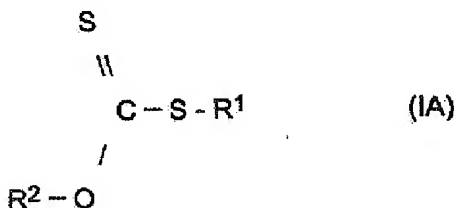
- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et
- à la place du composé précurseur de formule (I), le polymère issu de la mise en oeuvre précédente,

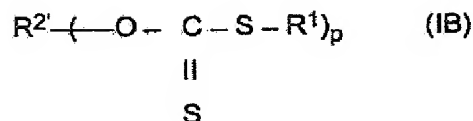
3° éventuellement, hydrolyser le copolymère obtenu.

30

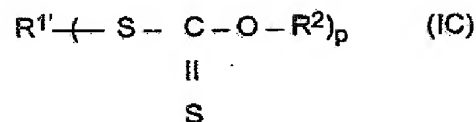
21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le composé de formule (I) est un dithiocarbamate choisi parmi les composés de formules (IA), (IB) et (IC) suivantes :

35





5



dans lesquelles :

- 10 .  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^1$  représentent un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués,
- .  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^1$  représentent un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement
- 15 substitué ou aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué, une chaîne polymère,
- .  $p$  est compris entre 2 et 10.

22. Procédé de contrôle de la balance hydrophile/hydrophobe de copolymères à blocs
- 20 amphiphiles présentant au moins un bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophiles et au moins un bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophobes, caractérisé en ce qu'on introduit :
- des motifs hydrophiles dans le bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophobes, et/ou
  - 25 - des motifs hydrophiles dans le bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophiles.

30

23. Utilisation des copolymères à blocs selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 en tant que gélifiant.
24. Utilisation des copolymères à blocs selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 en tant qu'agent épaississant.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/02411

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F8/12 C08F293/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 887 362 A (THE LUBRIZOL CORPORATION) 30 December 1998 (1998-12-30) page 2, line 52 -page 3, line 3 page 3, line 18 -page 4, line 56 page 5, line 1 - line 31 page 5, line 44 - line 51 page 6, line 11 - line 19; claims 1-12	1-18, 22-24
Y	US 5 219 945 A (I. B. DICKER) 15 June 1993 (1993-06-15) column 2, line 35 -column 4, line 4; claims 1-19 -/-	1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Δ\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 December 2000

Date of mailing of the international search report

27/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No

PCT/FR 00/02411

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 92 07014 A (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 30 April 1992 (1992-04-30) page 13, line 20 - line 26 page 20, line 12 -page 21, line 20 page 22, line 21 -page 25, line 22; claims 1-39	1-24
Y	FR 2 773 161 A (RHODIA CHIMIE) 2 July 1999 (1999-07-02) page 6, line 32 -page 7, line 35; claims 1-20	1-24
Y	US 5 856 409 A (M. J. ZIEMELIS) 5 January 1999 (1999-01-05) column 3, line 22 - line 37 column 7, line 37 - line 47; claims 1-8	1-24
A	WO 92 13903 A (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 20 August 1992 (1992-08-20) page 2, line 22 -page 5, line 20; claims 1-7	1
A	EP 0 296 850 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD.) 28 December 1988 (1988-12-28) claims 1-21	1
A	EP 0 349 232 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 3 January 1990 (1990-01-03) claims 1-9	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No

PCT/FR 00/02411

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 887362 A	30-12-1998	US 6111025 A AU 7193698 A CA 2241065 A	29-08-2000 07-01-1999 24-12-1998
US 5219945 A	15-06-1993	DE 69312057 D DE 69312057 T EP 0626977 A JP 7503990 T WO 9317057 A	14-08-1997 08-01-1998 07-12-1994 27-04-1995 02-09-1993
WO 9207014 A	30-04-1992	AU 8844191 A US 5371147 A	20-05-1992 06-12-1994
FR 2773161 A	02-07-1999	AU 1883199 A AU 1971499 A EP 1044231 A WO 9935177 A WO 9935178 A ZA 9811909 A	26-07-1999 26-07-1999 18-10-2000 15-07-1999 15-07-1999 29-06-1999
US 5856409 A	05-01-1999	US 5026781 A US 5135989 A US 4898913 A US 5169904 A AU 625997 B AU 5300790 A CA 2012766 A DE 69026642 D DE 69026642 T EP 0391589 A JP 2294304 A JP 2513895 B	25-06-1991 04-08-1992 06-02-1990 08-12-1992 23-07-1992 11-10-1990 07-10-1990 30-05-1996 28-11-1996 10-10-1990 05-12-1990 03-07-1996
WO 9213903 A	20-08-1992	AT 166363 T AU 663071 B CA 2103595 A DE 69225591 D DE 69225591 T EP 0586379 A US 5739228 A	15-06-1998 28-09-1995 07-08-1992 25-06-1998 07-01-1999 16-03-1994 14-04-1998
EP 296850 A	28-12-1988	JP 64000111 A DE 3867334 A US 5190989 A	05-01-1989 13-02-1992 02-03-1993
EP 349232 A	03-01-1990	AT 89572 T AU 616770 B AU 3706389 A DE 68906602 D DE 68906602 T ES 2055063 T JP 2045511 A MX 173261 B	15-06-1993 07-11-1991 04-01-1990 24-06-1993 04-11-1993 16-08-1994 15-02-1990 14-02-1994

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/02411

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C08F8/12 C08F293/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 887 362 A (THE LUBRIZOL CORPORATION) 30 décembre 1998 (1998-12-30) page 2, ligne 52 - page 3, ligne 3 page 3, ligne 18 - page 4, ligne 56 page 5, ligne 1 - ligne 31 page 5, ligne 44 - ligne 51 page 6, ligne 11 - ligne 19; revendications 1-12	1-18, 22-24
Y	US 5 219 945 A (I. B. DICKER) 15 juin 1993 (1993-06-15) colonne 2, ligne 35 - colonne 4, ligne 4; revendications 1-19 --- -/-	1-24

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*Q\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 décembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Permentier, W

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/02411

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 92 07014 A (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 30 avril 1992 (1992-04-30) page 13, ligne 20 - ligne 26 page 20, ligne 12 -page 21, ligne 20 page 22, ligne 21 -page 25, ligne 22; revendications 1-39 ---	1-24
Y	FR 2 773 161 A (RHODIA CHIMIE) 2 juillet 1999 (1999-07-02) page 6, ligne 32 -page 7, ligne 35; revendications 1-20 ---	1-24
Y	US 5 856 409 A (M. J. ZIEMELIS) 5 janvier 1999 (1999-01-05) colonne 3, ligne 22 - ligne 37 colonne 7, ligne 37 - ligne 47; revendications 1-8 ---	1-24
A	WO 92 13903 A (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 20 août 1992 (1992-08-20) page 2, ligne 22 -page 5, ligne 20; revendications 1-7 ---	1
A	EP 0 296 850 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD.) 28 décembre 1988 (1988-12-28) revendications 1-21 ---	1
A	EP 0 349 232 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 3 janvier 1990 (1990-01-03) revendications 1-9 -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/02411

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membres) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 887362	A	30-12-1998	US 6111025 A AU 7193698 A CA 2241065 A	29-08-2000 07-01-1999 24-12-1998
US 5219945	A	15-06-1993	DE 69312057 D DE 69312057 T EP 0626977 A JP 7503990 T WO 9317057 A	14-08-1997 08-01-1998 07-12-1994 27-04-1995 02-09-1993
WO 9207014	A	30-04-1992	AU 8844191 A US 5371147 A	20-05-1992 06-12-1994
FR 2773161	A	02-07-1999	AU 1883199 A AU 1971499 A EP 1044231 A WO 9935177 A WO 9935178 A ZA 9811909 A	26-07-1999 26-07-1999 18-10-2000 15-07-1999 15-07-1999 29-06-1999
US 5856409	A	05-01-1999	US 5026781 A US 5135989 A US 4898913 A US 5169904 A AU 625997 B AU 5300790 A CA 2012766 A DE 69026642 D DE 69026642 T EP 0391589 A JP 2294304 A JP 2513895 B	25-06-1991 04-08-1992 06-02-1990 08-12-1992 23-07-1992 11-10-1990 07-10-1990 30-05-1996 28-11-1996 10-10-1990 05-12-1990 03-07-1996
WO 9213903	A	20-08-1992	AT 166363 T AU 663071 B CA 2103595 A DE 69225591 D DE 69225591 T EP 0586379 A US 5739228 A	15-06-1998 28-09-1995 07-08-1992 25-06-1998 07-01-1999 16-03-1994 14-04-1998
EP 296850	A	28-12-1988	JP 64000111 A DE 3867334 A US 5190989 A	05-01-1989 13-02-1992 02-03-1993
EP 349232	A	03-01-1990	AT 89572 T AU 616770 B AU 3706389 A DE 68906602 D DE 68906602 T ES 2055063 T JP 2045511 A MX 173261 B	15-06-1993 07-11-1991 04-01-1990 24-06-1993 04-11-1993 16-08-1994 15-02-1990 14-02-1994